

Wie hieraus zu ersehen ist, harren noch die Aufgaben der zweckmäßigsten Nutzbarmachung des bei der Zerlegung der Koksofengase verbleibenden Methans und Äthylens ihrer endgültigen Lösung. Dies gilt nicht nur hinsichtlich der Steinkohle, sondern auch der Braunkohle; gewinnt doch die Verschmelzung der Braunkohle dauernd an Bedeutung, und die dabei entfallenden Schwelgase sind reich an Methan und Äthylen.

Um welche Energievorräte, also um Werte, es sich hierbei handelt, besagt der Hinweis, daß die in Deutsch-

land jährlich erzeugten Koksofengasmengen fast ein Drittel der Gesamtmenge an Naturgas (Erdgas) ausmachen, welche in den zwanzigmal so ausgedehnten Vereinigten Staaten Nordamerikas 1927 gewonnen wurde. Nachdem nun die Möglichkeit vorhanden ist, die Einzelbestandteile getrennt für sich zu gewinnen, liegt es an uns, jeden der Einzelbestandteile dieses riesigen Energievorrates, der sich im Gegensatz zu den sonstigen Naturschätzen stets erneuert, seiner geeignetsten Verwendung zuzuführen. [A. 98.]

## Entschweflung von Gasen und Nutzbarmachung des Schwefels.

### Bemerkungen über den derzeitigen Stand der Frage.

Von Dipl.-Ing. GERHARD LORENZEN, Bochum,

leitendem Chemiker der Fa. Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 6. Juli 1929.)

Das neuerliche Bestreben, das Verwendungsgebiet des Koksofengases zu erweitern, hat dazu geführt, daß der Frage der Entschweflung dieser Gase in der letzten Zeit erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Auf verschiedenen Wegen hat man die Lösung dieses Problems versucht und ist dabei so weit fortgeschritten, daß es angezeigt erscheint, in ähnlicher Weise, wie dies Müller<sup>1)</sup> vor einem Jahre hinsichtlich des Standes der Frage der Steinkohlenveredlung getan hat, auch für die Entschweflung zusammenzufassen, was bisher erreicht ist, und einen Ausblick auf die Zukunft zu halten. Bei der großen Fülle der hierüber in letzter Zeit erschienenen Arbeiten und Patente kann natürlich nur ganz kurz einiges über die wichtigsten Verfahren gesagt werden, welche schon im großen ausprobiert sind.

#### Schwefelgehalt von Kohlen.

	g S/kg Kohle	g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> Gas	g org. S/m <sup>3</sup> Gas	g NH <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> Gas
Ruhrkohle:				
Kokskohle . . . .	11,0	8,5	0,4	8,5
Gaskohle . . . .	14,9	13,5	0,7	8,5
Saarkohle . . . .	6,3	11,0	0,3	5,5
Oberschles. Kohle . .	8,0	7,8	0,2	9,0
Niederschles. Kohle .	11,4	6,8	0,3	9,9
Sächsische Kohle . .	13,3	14,7	0,6	7,0

Abb. 1.

Aus der vorstehenden Tabelle einer Übersicht über den Schwefelgehalt verschiedener Kohlen und über den Schwefelgehalt der aus ihnen entstehenden Gase ersieht man, daß nur etwa 30—50% des Gesamtschwefels sich im Gas befinden. Es ergibt sich ferner, daß etwa 95—98% des Schwefels als Schwefelwasserstoff im Gase vorhanden sind und nur der Rest aus organischem Schwefel besteht.

Insgesamt werden in Deutschland jährlich 35 bis 40 Millionen t Kohle entgast und daraus etwa 11 Milliarden m<sup>3</sup> Gas erzeugt, die bei einem durchschnittlichen Schwefelgehalt von nur 7 g/m<sup>3</sup> 80 000 t Schwefel enthalten. Im Vergleich mit der Welterzeugung an Schwefel, die im Jahre 1927 2½ Milliarden t betrug, ist diese Menge nicht von großem Belang, und die vielfach geäußerten Befürchtungen, daß die Nutzbarmachung des Schwefels aus dem Gase den Weltmarktpreis des Schwefels erheblich beeinflussen könnte, ist infolgedessen abwegig. Dagegen betrug die Einfuhr von Schwefel in Deutschland im Jahre 1925 105 000 t Schwefel; man könnte also mit dem Schwefel des

Gases einen sehr erheblichen Teil dieser Einfuhr ersetzen. Es ist daher zunächst verwunderlich, daß man erst jetzt daran geht, diesen Schwefel des Gases nutzbar zu machen. Da indessen dieser Schwefel in seinem Rohstoff mit nur etwa 0,5 Vol.-% vorhanden ist, so müssen die Aufbereitungskosten verhältnismäßig hoch sein, und aus diesem Grunde hat man den Schwefel aus dem Gase bisher ebensowenig gewonnen, wie z. B. den zutage liegenden Brennstoff unserer Moore — den Torf —, der im rohen Zustand mit 90% Wasser vermischt ist; oder, wie der Hüttenmann arme Erze nicht verhüttet, weil die Verhüttungskosten durch den Preis des gewonnenen Metalls nicht gedeckt werden.

Man hat bisher den Schwefel aus dem Gase nur dann herausgeholt, wenn der Verwendungszweck des Gases mehr oder minder große Schwefelfreiheit erforderte. Das war zunächst beim Leuchtgas der Fall, weil die beim Verbrennen entwickelten Dioxymengen nicht in die Wohnräume gehen durften; dagegen war es nicht erforderlich bei den sehr großen Mengen von Gasen, welche industriellen Feuerungen zugeführt wurden, weil hier das Schwefeldioxyd unschädlich durch die Kamine entweichen konnte. Erst in neuerer Zeit, wo Kohलगase in großen Mengen zu katalytischen Prozessen verbraucht werden, wurde es notwendig, auch diese zu entschwefeln, und jetzt erst wurde die Frage wieder aufgegriffen, ob es möglich ist, den Schwefel in rationellerer Weise aus dem Gase herauszuholen, als dies bei dem auf den Gaswerken eingebürgerten Verfahren möglich war. Ebenfalls erst jetzt ist man darauf gekommen, bestimmte Forderungen dahin zu stellen, wie weit die Gase eigentlich schwefelfrei sein müssen. Die wichtigste Norm ist wohl die von Bunte<sup>2)</sup> vor einiger Zeit aufgestellte Forderung für Stadtgas: nicht mehr als allerhöchstens 2 g Schwefelwasserstoff in 100 m<sup>3</sup> und nicht mehr als höchstens 35 g organischer Schwefel in 100 m<sup>3</sup>.

Die Forderung ist also beim Schwefelwasserstoff schärfer als beim organischen Schwefel; doch liegt dies nicht etwa daran, daß der eine gefährlicher als der andere ist, sondern man streckt sich hier nach der Decke. Mittel, den Schwefelwasserstoff weitest gehend zu entfernen, sind der Technik bekannt, und die Kontrolle der Wirkungsweise dieser Mittel durch Bleiacetapapier ist außerordentlich bequem. Dagegen bereitet der Nachweis und die Entfernung des organischen Schwefels größere Schwierigkeiten. Man entschied sich also hier einmal wieder für das sogenannte kleinere Übel und beließ den organischen Schwefel im Gase

<sup>1)</sup> Von den Kohlen und Mineralölen, Bd. I, 1 [1928].

<sup>2)</sup> Gas- u. Wasserfach 70, 797 [1927].

Anders ist es jedoch bei der Verwertung technischen Gases auf katalytischem Wege. Eine Reihe von Katalysatoren ist außerordentlich empfindlich gegen Schwefelverbindungen, und hier muß natürlich auch der organische Schwefel entfernt werden. Es gibt im wesentlichen zwei Methoden, den organischen Schwefel aus dem Gas herauszuholen: Die eine wird in Amerika vielfach ausgeführt und beruht darauf, daß man das Gas mit bestimmten Petroleumölen wäscht, welche Schwefelkohlenstoff lösen. Die andere Methode beruht darauf, den organischen Schwefel auf katalytischem Wege in Schwefelwasserstoff überzuführen. Hier sind zahlreiche Wege vorgeschlagen. Erwähnt seien z. B. die von Carpenter<sup>3)</sup> und Evans<sup>4)</sup> in Amerika und Franz Fischer<sup>5)</sup> und Tropsch in Deutschland. Die weitere Entfernung des nunmehr entstandenen Schwefelwasserstoffes geschieht nach denselben Methoden, die auch für den übrigen Schwefelwasserstoff im Gase eingeschlagen werden, und diese sollen im folgenden besprochen werden.

Man muß drei Gruppen von Verfahren für die Entfernung des Schwefelwasserstoffes unterscheiden:

1. die einfache Entfernung ohne Verwertung des Schwefels,
2. die Entfernung des Schwefels mit einer gewissen Nutzbarmachung desselben,
3. die Verfahren, welche darauf ausgehen, den Schwefel nicht nur zu entfernen, sondern auch restlos in verkaufsfähigen Produkten zu gewinnen.

Die Verfahren der ersten Gruppe müssen so einfach sein, daß ihre betrieblichen Vorzüge die Unkosten gegenüber den beiden anderen Gruppen wettmachen. Hier sind nur zwei Verfahren wichtig:

Einmal das Behandeln der schwefelhaltigen Gase mit Alkalilösungen, was z. B. schon in dem britischen Patent von Belton und Davis im Jahre 1892<sup>6)</sup> vorgeschlagen ist. Das Verfahren wurde aber erst lebensfähig, als Petit in den Jahren 1911—1913 eine Regeneration der Waschflüssigkeit auf dem einfachen Wege der Luftfrischung angab<sup>7)</sup>. Durch die Störungen des Krieges, unter denen auch das neutrale Holland, in welchem Petit lebte, zu leiden hatte, wurde die Anwendung des Petitschen Verfahrens im großen zunächst verzögert, und erst nach dem Kriege ist u. a. eine Versuchsanlage auf den holländischen Staatsminen errichtet. Das Petitsche Verfahren beruhte darauf, daß das Gas mit Soda gewaschen und die Sodalösung in einem zweiten Wäscher mit großen Mengen Luft behandelt wurde, welche den Schwefelwasserstoff wieder austrieb. Das Verfahren hatte den Nachteil, daß während dieser Frischung ein Teil des Schwefels oxydiert wurde und nun als Thionat, Thiosulfat oder, bei Anwesenheit von Cyan auch als Rhodan, Alkali verbrauchte, und zwar etwa 1 kg Soda auf 10 kg Schwefel. Außerdem mußte man zur Regenerierung der Flüssigkeit sehr große Mengen Luft gebrauchen, sonst gelang es nicht, die Flüssigkeit so weit zu regenerieren, daß auch nur von einer annähernd quantitativ ausreichenden Auswaschung die Rede sein konnte. Das Verfahren bedurfte also nicht unerheblichen Kraftaufwandes für das Gebläse. Petit hat aus diesem Grunde sein Verfahren später wesentlich geändert. Dagegen ist das Verfahren von der amerikanischen Koppers Comp. weiter

entwickelt worden und wird in Amerika unter der Bezeichnung „Seaboard-Prozeß“ häufig angewandt. Das aus dem Regenerierer entweichende Gemisch von Schwefelwasserstoff und Luft kann man in Amerika zum Teil unbekümmert in die Atmosphäre entlassen, und wo man es nicht kann, schickt man es als Verbrennungsluft unter die Kesselanlage. Nach Angaben von Ramsburg<sup>8)</sup> werden mit dem Seaboard-Prozeß etwa 90% des Schwefelwasserstoffes aus dem Gase entfernt, und wenn diese Reinigung nicht genügt, muß eine kleine Trockenreinigungsanlage nachgeschaltet werden.

Ein anderes Verfahren ist das Auswaschen des Schwefelwasserstoffes unter Druck mit Wasser. Es wird in solchen Fällen, wo Gas sowieso komprimiert wird, angewandt; unter diesen Umständen ist das Verfahren billig. Auch hier ist aber das Schmerzenskind des Verfahrens die Frage, was man mit dem Schwefelwasserstoff, welcher bei der Entspannung des Wassers frei wird, anfangen soll. Der Vorgang erfolgt überdies nicht quantitativ und muß entweder durch Nachwaschen mit Alkali oder in anderer Weise ergänzt werden.

In der zweiten Gruppe, Verfahren, in welchen der entfernte Schwefel wenigstens teilweise verwertet wird, gibt es natürlich nichts grundsätzlich Neues, denn jedes neue Verfahren hat selbstverständlich das Bestreben, Halbheiten zu vermeiden. Dagegen gehört hierher das alteingebürgerte Trockenverfahren mit Raseneisenerz, das nach Glud<sup>9)</sup> in Deutschland seit 1865 in Gebrauch ist und die älteren Verfahren der Schwefelreinigung mit Kalk inzwischen ganz verdrängt hat. Es ist heute noch fast ausschließlich in Gebrauch und wird sich auch schwer aus seiner führenden Rolle verdrängen lassen, denn das Verfahren hat neben seinen Nachteilen immerhin eine Reihe von bestechenden Vorzügen:

Das Gas wird bis zu jeder gewünschten Vollkommenheit vom Schwefelwasserstoff gereinigt; das ist, wie bereits aus dem bisher Gesagten ersichtlich, durchaus nicht bei allen anderen Verfahren der Fall.

Das Trockenreinigungsverfahren ist betriebssicher, denn es arbeitet mit ruhenden Massen und so gut wie gar keinem Verschleiß.

Aber das Verfahren hat auch schwerwiegende und bisher unüberwindbare Nachteile: Zunächst ist man nicht vollkommen gegen die Möglichkeit von Explosionen gesichert, wenn man nicht sehr sorgfältig arbeitet, denn die angereicherte Masse erhitzt sich beim Zutritt von Luft verhältnismäßig schnell und kann etwa vorhandene Gemische von Luft und Gas zur Entzündung bringen. Ferner ist es notwendig, die Masse mehrfach zu regenerieren, ehe sie vollkommen gesättigt ist. Die Regeneration wird entweder außerhalb des Verfahrens vorgenommen und kostet dann wegen des Transportes der Masse nicht unerhebliche Löhne. Man kann die Masse auch innerhalb der Kästen dadurch regenerieren, daß man dem Gas eine gewisse Menge Luft zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes zusetzt, muß dafür aber in Kauf nehmen, daß man ungefähr doppelt so viel Stickstoff in das Gas hineinbekommt, als man Schwefelwasserstoff herausnimmt.

Wegen der Reaktion des Gases mit festen Körpern muß man für große Berührungsflächen und lange Berührungszeiten sorgen. Die Kästen müssen also sehr groß werden, was das Anlagekapital erheblich beeinflußt.

<sup>3)</sup> Gas Age Record 62, 787 [1928].

<sup>4)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 34, 9 [1915].

<sup>5)</sup> D. R. P. 448 298.

<sup>6)</sup> Brit. Patent 6062.

<sup>7)</sup> Belg. Patent 255 993. Het Gas 43, Mai-Nummer (Sta-  
vorinus, Het natte Gaszuiveringssysteem van Petit) [1923].

<sup>8)</sup> Gas Age Record 63, 205 [1929].

<sup>9)</sup> Handbuch der Kokerei, Bd. II, S. 89 [1928]. Es sei an dieser Stelle noch besonders auf die sehr ausführlichen Beschreibungen der Entschwefelungsverfahren in diesem Werke hingewiesen.

Die Masse wird durch andere Stoffe, die im Gase sind, z. B. Teer und Naphthalin, verunreinigt und büßt ihre Wirksamkeit vorzeitig ein. Man wird infolgedessen im allgemeinen die Masse nicht weit über 40% im Schwefel anreichern können. Die Verunreinigungen, insbesondere die Teerbestandteile, verhindern auch die an sich naheliegende Nutzbarmachung des Schwefels in der ausgebrauchten Masse durch Extraktion; denn man extrahiert dabei die Teerbestandteile mit und erhält einen unreinen Schwefel, der auch durch nachfolgende Destillation schwer von den bei denselben Temperaturen siedenden Teerresten zu reinigen ist. Durch diese Schwierigkeiten bei der Verwertung der ausgebrauchten Masse stellt sich ihr Verkaufspreis derart niedrig, daß es im allgemeinen nicht einmal gelingt, aus dem Erlös die Kosten für den Bezug der erforderlichen frischen Masse zu decken, ja es gibt Anlagen, wo der für die Masse erzielte Preis gerade die Verladungskosten deckt. Jedenfalls kann diese einzige Einnahmequelle die Gesamtunkosten des Verfahrens, den Kapitaldienst, die Lohnkosten und die Kosten für den Bezug frischer Masse nicht decken. Die Reinigung des Gases kostet daher je nach der Größe der Anlage und ihrer Einrichtungen und besonderen Umständen zwischen 0,25 Pf. und 0,12 Pf.<sup>10)</sup> und dürfte nur selten bei dem Zusammentreffen besonders günstiger Umstände unter diesen Betrag sinken.

Die Nachteile der Trockenreinigung haben infolgedessen dazu geführt, nach anderen Wegen der Entschwefelung zu suchen. Diese neuen Verfahren fallen unter die dritte Gruppe, denn sie alle haben das Bestreben, den Schwefel irgendwie nutzbar zu machen.

Dazu sind zwei grundsätzlich verschiedene Wege eingeschlagen worden. Einerseits ist versucht worden, mit dem Gasschwefel das Ammoniak des Gases zu binden, und auf diese Weise sind eine Reihe von Kombinationsverfahren entstanden. Andererseits versuchte man, den Schwefel als solchen zu gewinnen, unabhängig von der Behandlung des Ammoniaks.

Die Frage, welches Verfahren zu wählen sei, ist von grundsätzlicher Bedeutung, läßt sich aber nicht allgemein beantworten, da die örtlichen Verhältnisse hier entscheidend mitsprechen. — Der große Vorteil der Kombinationsverfahren liegt darin, daß der Bezug von Schwefelsäure von fremden Werken wegfällt. Nachteilig für die Kombinationsverfahren ist, daß die vorhandenen Anlagen zur Gewinnung von Ammoniak stillgelegt werden, und dafür neue Anlagen gebaut werden müssen, in welchen das Kombinationsverfahren ausgeübt wird. Als Endprodukt entstehen bei diesen Verfahren zwangsläufig Ammoniumsalze, Kokereien sind also nicht in der Lage, der Konjunktur entsprechend auch ihr Ammoniak in anderer Form, z. B. als Ammoniakwasser, abzusetzen.

Die Kombinationsverfahren sind erfolgreich nur dann anwendbar, wenn das Verhältnis von Schwefel zu Ammoniak ungefähr 1 : 1 ist, anderenfalls fällt entweder noch freier Schwefel als Nebenprodukt an oder freies Ammoniak. Wie aus der Tabelle auf Seite 768 ersichtlich, trifft dies Verhältnis nicht bei allen Kohlen zu, meist überwiegt der Schwefel gegenüber dem Ammoniak. Doch ist z. B. bei den schlesischen Kohlen das Verhältnis umgekehrt. Diese Voraussetzung ist also stets vorher zu prüfen, und es ist auch zu überlegen, ob diese Gehalte sich im Laufe der Jahre nicht — z. B. beim Anschneiden eines anderen Flözes — ändern können.

Auf die Verfahren, welche Ammoniak mit Gasschwefel binden, soll nur kurz eingegangen werden. Am wichtigsten sind die beiden Verfahren von Burkheiser und von Feld, die schon vor dem Kriege ausprobiert sind. Hierüber ist eine umfangreiche Literatur<sup>11)</sup> entstanden. Insbesondere hat Torres<sup>12)</sup> in der letzten Zeit die Angelegenheit von der wissenschaftlichen Seite untersucht und festgestellt, daß die Ideen von Burkheiser und von Feld an und für sich auf theoretisch durchaus gesunder Grundlage stehen. Die beiden Erfinder haben die Weiterentwicklung ihrer Verfahren nicht mehr erlebt. Aus Patentanmeldungen und Patenten jedoch kann man ersehen, daß auf diesem Gebiet eifrig weitergeforscht wird. So ist das Polythionatverfahren von Feld bei der I. G. Farbenindustrie weiterbearbeitet worden<sup>13)</sup> und das Problem scheint dadurch gelöst worden zu sein, daß man die Waschung stufenweise erfolgen läßt; d. h. also, man wäscht beispielsweise zunächst aus dem Gas das Ammoniak heraus, wäscht dann in einer anderen Stufe einen Teil des Schwefelwasserstoffs aus und arbeitet in der letzten Stufe quantitativ, indem man sich das notwendige Molekularverhältnis  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S} = 2 : 1$  dadurch herstellt, daß man dem Gasstrom die nötige Menge Ammoniak gasförmig wieder zusetzt. Veröffentlichungen über die Bewährung dieses Verfahrens sind bisher nicht erfolgt. Auf der anderen Seite hört man, daß nach Ideen von Hansen eine Versuchsanlage auf dem Gaswerk in Minden betrieben wird, über die ebenfalls bisher noch nichts veröffentlicht worden ist. Soweit aber neuere britische Patente<sup>14)</sup> erkennen lassen, handelt es sich auch hier um die alten Feldschen Ideen, zum Teil in Kombination mit Burkheiserschen Gedanken.

Diese beiden Verfahren unterscheiden sich grundsätzlich von einem anderen Verfahren, das ebenfalls jetzt mit der I. G. Farbenindustrie zusammenhängt, dem Verfahren von Bähr, dadurch, daß der Oxydationsvorgang des Schwefels auf andere Weise vorgenommen wird. Bei Burkheiser und Feld muß man drei verschiedene Oxydationsstufen unterscheiden:

1.  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{S} + 2\text{O} = \text{SO}_2$
3.  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$

Der Vorgang 1 erfolgt bei beiden Verfahren innerhalb der Waschlüssigkeit, beim Burkheiser-Verfahren durch Frischen mit Luft, beim Feldschen Verfahren durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd, so daß indirekt hier die Gleichung  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  vor sich geht. Die zweite Oxydationsstufe vom Elementarschwefel zum Dioxyd müssen beide Verfahren außerhalb des eigentlichen Ganges dadurch vornehmen, daß der in der Stufe 1 gebildete Schwefel herausgenommen wird und in einem besonderen Röstofen zu Dioxyd verbrannt wird, welches dann wieder in dem eigentlichen Gang des Verfahrens weiter zum Trioxyd oxydiert wird; beim Feld-Verfahren z. B. auf dem Umweg über die Polythionate.

Dieses Herausnehmen des Schwefels zur Oxydation vermeidet das Verfahren von Bähr<sup>15)</sup>. Dieser vermischt das Gas mit einer Sauerstoff- bzw. Luftmenge, welche zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes zum

<sup>11)</sup> Glückauf 60, 835 [1924]; s. a. Glud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, S. 100 ff. [1928].

<sup>12)</sup> Gas- u. Wasserfach 70, 309 ff., 725 ff. [1927].

<sup>13)</sup> D. R. P. 476 382.

<sup>14)</sup> Brit. Patent 299 302, 299 765, 301 061.

<sup>15)</sup> Gas- u. Wasserfach 71, 169 [1928]; Teer 25, 401 [1927].

<sup>10)</sup> Glud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, 96.

Dioxyd erforderlich ist, leitet dann das ganze Gas über Katalysatoren, die so gewählt sind, daß sie den Schwefel oxydieren, ohne daß gleichzeitig eine Oxydation der ebenfalls vorhandenen Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffes selbst eintritt. Die gebildete schweflige Säure verbindet sich mit dem Ammoniak des Gases zu Ammoniumsulfid, das als festes Salz im Gasstrom ausfällt und in Kühlern bzw. durch elektrische Entstaubungsanlagen zu gewinnen ist.

Das Sulfid ist kein Endprodukt, es muß vielmehr weiter aufgearbeitet werden, und Bähr selbst schlägt vor, daß Ammoniumsulfid zu verdampfen und über Katalysatoren zu Salpetersäure und Schwefelsäure zu oxydieren. Mit der entstehenden Mischsäure kann anderes Ammoniak direkt zu sogenanntem Leunasalpetern gebunden werden. Dieses Verfahren dürfte sich gerade in den Händen der I. G. sehr gut weiterentwickeln, denn die besagten Prozesse sind chemischen Fabriken nicht ungewohnt. Dagegen würden sie Kokereien und Gaswerksbetriebe mit einem komplizierten Nebenbetrieb belasten, der sich namentlich, wenn nur kleine Mengen zu verarbeiten sind, nicht leicht rentabel gestalten läßt. Ueberhaupt benötigen diese Kombinationsverfahren für die gleichzeitige Verarbeitung des Gasschwefels mit dem Ammoniak ziemlich komplizierte Apparaturen und verlangen, daß innerhalb des Betriebsgasstromes bestimmte Zustandsbedingungen aufrechterhalten werden müssen. Beides ist für den Betrieb von Kokereien und Gaswerken schwierig, weil der Ofenbetrieb sich möglichst schnell veränderten Betriebsverhältnissen, z. B. Schwankungen im Durchsatz oder in der Gasabgabe, Verkoken verschiedener Kohlenarten u. dgl., anpassen muß und dabei nicht auf einen komplizierten Nebenbetrieb Rücksicht nehmen kann.

Aus dieser Erkenntnis heraus sind die folgenden Verfahren zu werten, die sich zugunsten betrieblicher Einfachheit darauf beschränken, nur den Schwefel aus dem Gase zu entfernen und ihn als solchen nutzbar zu machen.

Auch hier gibt es wieder zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren, nämlich das Verfahren mit aktiver Kohle und die nassen Verfahren.

Die Entschwefelung mit aktiver Kohle ist von Engelhardt bei der I. G. Farbenindustrie ausgearbeitet worden<sup>16)</sup>.

Da der Schwefelwasserstoff selbst ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht hat, wird er von aktiver Kohle schlecht aufgenommen, und das Verfahren ließ sich nur dadurch entwickeln, daß man auch hier wieder dem Gas vor der Adsorption so viel Luft zusetzte, als zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel erforderlich ist. Leitet man dann das Gas unter gewissen Bedingungen über aktive Kohle, so oxydiert sich der Schwefelwasserstoff zu Schwefel, und dieser schlägt sich auf der aktiven Kohle nieder. Wenn die aktive Kohle sich mit Schwefel gesättigt hat, wird der Schwefel mit Ammoniumsulfidlösung extrahiert. Das Verfahren ist nach neueren Berichten<sup>17)</sup> bei der I. G. in großem Maßstab in Gebrauch. Auf Kokereien und Gaswerken hat es dagegen bisher noch nicht recht Fuß fassen können.

Dafür haben sich hier mit einem gewissen Erfolg einige Naßreinigungsverfahren entwickelt. Meistens wird dabei der Schwefelwasserstoff mit alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen aus dem Gase aus-

gewaschen, also ähnlich wie die alten Petit- oder Seaboard-Verfahren, nur daß man die Bildung von Thionaten beim nachmaligen Regenerieren der Flüssigkeit durch Luft zu vermeiden sucht, indem man den Schwefel in der Waschflüssigkeit nur primär an das Alkali, sekundär aber an ein Schwermetall bindet. Man versetzt die alkalischen bzw. ammoniakalischen Lösungsmittel mit Schwermetallsalzen, z. B. des Nickels, Mangans usw., oder mit Aufschwemmungen von Eisenoxyd. Dadurch wird der Schwefelwasserstoff zunächst in Schwermetall-Sulfid umgewandelt. Beim Regenerieren der Flüssigkeit mit Luft wird dieses wiederum zerlegt in Schwefel und Metalloxyd; der Schwefel selbst scheidet sich schaumartig auf der Flüssigkeit ab, kann abgezapft und zentrifugiert werden. In dieser Weise arbeiten die amerikanische Koppers-Comp.<sup>18)</sup>, welche alkalische Lösungen verwendet, und Gluud und Still<sup>19)</sup>, welche ammoniakalische Lösungen verwenden.

Über eine in Betrieb befindliche Gluud-Still-Anlage im Waldenburger Revier ist vor einiger Zeit von Ferber<sup>20)</sup> berichtet worden. Allerdings wird hier im Gegensatz zu Gluuds ursprünglichen Vorschlägen alkalisch und nicht ammoniakalisch gearbeitet. Ferber errechnet, daß der Preis für die Reinigung des Gases ohne Kapitaldienst auf ungefähr 0,153 Pfg./m<sup>3</sup> kommt, also auf eine Zahl von derselben Größenordnung, wie die der Trockenreinigung mit Kapitaldienst. Dieses an sich bestechend einfache Verfahren stellt sich wahrscheinlich deshalb in der Praxis so teuer, weil der sich ausscheidende Schwefelschaum stets Teile der Waschflüssigkeit einschließt und darum nicht in einer Reinheit anfällt, die einen guten Verkaufspreis für Schwefel erzielen läßt, und weil außerdem der Sodaverbrauch — 4 kg auf 10 kg Schwefel — verhältnismäßig groß ist.

Interessant ist das Verfahren von Fischer<sup>21)</sup>, der anknüpfend an frühere Arbeiten vorschlägt, das Gas mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung zu waschen, wobei Ferrocyanalkalium und Schwefel entstehen. Der Schwefel soll abgeschöpft und das Ferrocyanalkalium elektrolytisch wieder zu Ferricyankalium oxydiert werden. Dabei werden allerdings etwa 3,4 kWh auf 1 kg Schwefel verbraucht, und das Verfahren ist damit sehr stark abhängig vom Strompreis. Bei einem Strompreis von 0,5 Pfg., der für den erforderlichen Gleichstrom nicht ungewöhnlich wäre, würde daraus bereits ein Preis von 0,136 Pfg./m<sup>3</sup> Gas allein für Elektrizität entstehen.

Zu erwähnen ist noch das in Amerika neuerdings propagierte sogenannte Thylox-Verfahren<sup>22)</sup>. Hier wird der Schwefel mit einer Lösung ausgewaschen, von der nur bekannt ist, daß sie praktisch neutral ist. Der Schwefelwasserstoff wird absorbiert und durch Fäulung mit Luft vom Schwefel abgeschieden. Der Schwefel soll sehr fein anfallen.

Im Gegensatz zu den bisher genannten neuen Naßverfahren, welche alle mit Schwermetallen in Lösung oder Aufschwemmung arbeiten, steht das neue Carbonatwaschverfahren von Petit. Dieser hat die reinen alkalischen Lösungen als Waschmittel beibehalten, führt aber die Regeneration der Lösung jetzt in anderer Weise durch.

<sup>18)</sup> D. R. P. 469 021.

<sup>19)</sup> Gluud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, 109 [1928].

<sup>20)</sup> Gas- u. Wasserfach 71, 1133 [1928].

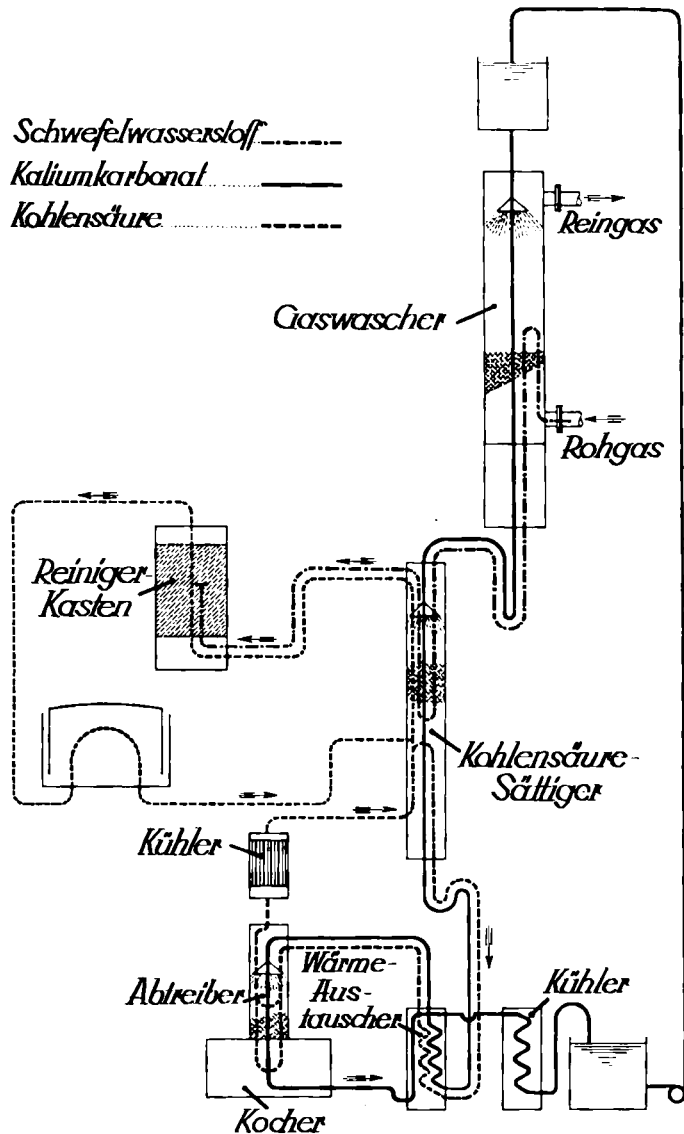
<sup>21)</sup> Brennstoff-Chem. 8, 122 [1928].

<sup>22)</sup> Gas Age Record 63, 205 [1929].

<sup>16)</sup> Gas- u. Wasserfach 71, 290 [1928].

<sup>17)</sup> Ebenda 72, 442 [1929].

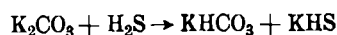
Wie bereits erwähnt wurde, ist bei den alten Waschverfahren von Petit bzw. Seaboard der Übelstand aufgetreten, daß nicht aller Schwefel durch die Luft wieder als Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird; ein Teil des Schwefels wird vielmehr zu höheren Oxydationsstufen fortoxydiert, und außerdem bindet sich elementarer Schwefel an die in der Flüssigkeit vorhandene Blausäure unter Bildung von Rhodan, was beides mit einem erheblichen Alkaliverbrauch verbunden ist. Petit hat daher in seinem neuen Verfahren auf die Regeneration mit Luft verzichtet und das Verfahren so ausgebildet, daß die Waschflüssigkeit mit Sauerstoff überhaupt nicht mehr in Berührung kommt. Das Verfahren ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.



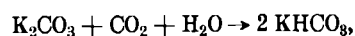
Dr. C. Otto u. Comp. Abt. W. 9636  
Abb. 2.

Das Gas wird in einem Gaswascher mit einer Lösung von Alkalicarbonat gewaschen, welche so gemessen ist, daß sie den Schwefelwasserstoff des Gases quantitativ absorbiert.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkali und Schwefelwasserstoff in der Richtung



bedeutend größer ist als zwischen Alkali und Kohlensäure in der Richtung



kann man durch die Auswahl bestimmter Abmessungen der Wäscher, der Flüssigkeitsmenge und der Gasmenge erreichen, daß die Absorption des Schwefelwasserstoffes quantitativ vor sich geht, dagegen nur ein kleiner Teil der im Gas vorhandenen Kohlensäure absorbiert wird.

Eine interessante Nebenreaktion ist dabei die Absorption von organischem Schwefel, da sich Schwefelkohlenstoff bekanntlich in Kalium-hydrosulfidlösung unter Bildung von Kalium-thiocarbonat löst und letzteres sich seinerseits mit Wasser im Laufe des Prozesses wieder zu Carbonat und Schwefelwasserstoff umlagert. Es ist im Betriebe gelungen, trotz der geringen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Prozesse nicht unerhebliche Mengen organischen Schwefels, etwa 60–80% der Gesamtmenge, aus dem Gase herauszuholen.

Die mit Schwefelwasserstoff angereicherte Carbonatlösung wird nun zur Regeneration in einen zweiten Wascher geschickt, welcher von unten mit Kohlensäure durchstrichen wird. Die Kohlensäure verwandelt das gesamte Carbonat in Bicarbonat und ebenfalls das Hydrosulfid in Bicarbonat; aus dem oberen Teil des Wäschers entweicht also ein Gemisch von überschüssiger Kohlensäure mit reinem Schwefelwasserstoff. Die abfließende Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Bicarbonat.

Die Bicarbonatlösung läuft durch den Wärmeaustauscher einem Kocher zu, wird durch Erhitzen von Kohlensäure befreit und in Monocarbonat zurückverwandelt, das aufs neue als Waschflüssigkeit für die Wascher verwendet wird.

Der Kohlensäurestrom durchstreicht einen Kühler, um vom Wasser befreit zu werden, und geht alsdann in den zweiten Wascher, den sogenannten Kohlensäuresättiger, zurück. Die weitere Verwertung des aus dem Sättiger entweichenden reinen Schwefelwasserstoffes ist auf verschiedene Weise möglich. Es ist bisher für das einfachste gehalten worden, diesen Schwefelwasserstoff in Schwefel zu verwandeln dadurch, daß man den Schwefelwasserstoff durch Kästen mit Raseneisenerz streichen läßt, in denen er als Eisensulfid gebunden wird, und den restlichen Kohlensäurestrom wieder in das Verfahren zurückschickt. Im Gegensatz zu dem älteren Trockenreinigungsverfahren, wie es vorher geschildert wurde, fallen jetzt die Nachteile dieses Systems weg, also die große Grundfläche, die hohen Löhne, die Verunreinigung durch Teer und damit die Gewinnung nur unreinen Schwefels; seine Vorteile jedoch, quantitativ absorbierender, einfacher und sicherer Betrieb, bleiben bestehen.

Die Kästen selbst sind beim Petit-Verfahren außerordentlich klein, sie brauchen keine Horden mehr, weil die Masse nicht mehr durch Teer zusammenbackt, sondern stets pulvrig bleibt und infolgedessen bis zu 3 m aufgeschichtet werden kann. Die Kästen brauchen auch deshalb nur klein zu sein, weil sie mit einem verhältnismäßig konzentrierten Schwefelwasserstoff und nur geringen Gasmengen in Berührung kommen. Auch die Regeneration ist wegen der geringen Mengen an Masse einfach und schnell durchzuführen. Wichtig ist es auch, daß die Masse, die ja hier nur mit reinen Gasen in Berührung kommt, viel länger aktiv bleibt und bis zu 60% und mehr mit Schwefel angereichert werden kann. Es ist leicht, eine so reiche Masse wirtschaftlich zu extrahieren, zumal nun auch bei der Extraktion der Schwefel von vornherein sauber anfällt und unmittelbar zu hohem Preis als Reinschwefel verkauft werden kann. Die Masse selbst ist nach der Extraktion wieder verwendungsfähig und kann dem Verfahren wieder zugeführt werden.

Dieses Verfahren ist zunächst mehrere Jahre lang in einer kleinen Versuchsanlage für einen Tagesdurchsatz von 1000 m<sup>3</sup> eingehend studiert worden. Zurzeit ist eine Versuchsanlage für den Durchsatz von 10 000 m<sup>3</sup> pro Tag seit einigen Monaten in einwandfreiem Betrieb. (Abb. 3.)

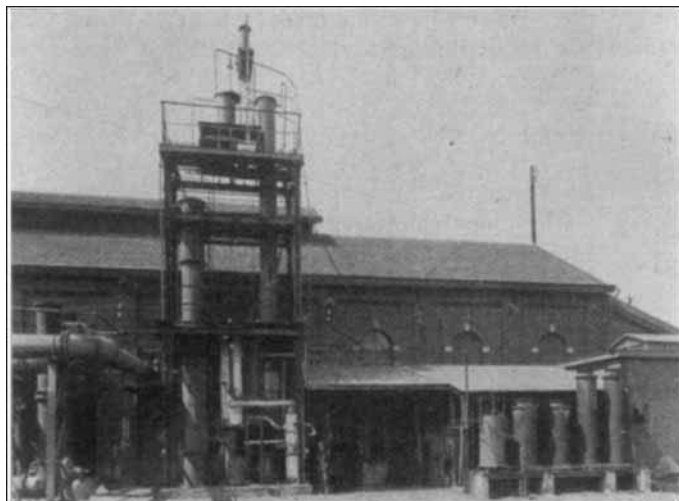


Abb. 3.

Das geschilderte Verfahren trägt seine Kosten durch die Einnahme aus dem gewonnenen Reinschwefel. Je nachdem, ob das Gas viel oder wenig Schwefelwasserstoff enthält, sind die Reinigungskosten infolgedessen

auf den Kubikmeter positiv oder negativ. Sie sind ungefähr Null bei einem Schwefelgehalt von etwa 7–8 g/m<sup>3</sup>. Sind die Gase schwefelreich, so wird der Schwefel ein gewinnbringendes Nebenprodukt.

#### Zusammenfassung.

Die Frage der Entschwefelung von Kohlendestillationsgasen ist in letzter Zeit zu erhöhter Bedeutung gelangt, weil durch die Verwendung solcher Gase zu katalytischen Zwecken größere Mengen als bisher zu entschwefeln und auch die Ansprüche hinsichtlich der Reinheit gesteigert worden sind.

Es werden die wichtigsten Entschwefelungsverfahren der Gegenwart besprochen und folgende Gruppen unterschieden:

1. Entfernung des Schwefels, ohne ihn nutzbar zu machen. Solche Anlagen müssen selbst bei geringen Anlagekosten und einfachem, billigem Betrieb immer Unkostenbetriebe sein.

2. Das alte Trockenreinigungsverfahren, das durch den Verkaufserlös aus der angereicherten Masse wenigstens einen Teil seiner Unkosten zu decken sucht.

3. Verfahren, welche darauf ausgehen, den Schwefel nutzbar zu machen, und zwar entweder als Bindemittel für Ammoniak oder als Reinschwefel. Von diesen beiden Möglichkeiten sind die Reinschwefelanlagen wegen der größeren Einfachheit der stattfindenden Umsetzungen vom Standpunkt der Betriebssicherheit vorzuziehen.

Ein neues Reinschwefelgewinnungsverfahren, das Carbonatverfahren nach Petit, wird zum Schluß eingehender behandelt. [A. 118.]

## Gas aus Braunkohle.

Von Prof. Dr. FRITZ FRANK, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 21. Juni 1929.)

Über die technologische Seite der Darstellung von Gebrauchsgas aus Braunkohle ist verschiedentlich in der letzten Zeit berichtet worden<sup>1)</sup>. Besonders wertvolle Angaben, die sich inzwischen in allen Teilen bestätigt haben, hat Bube<sup>2)</sup> gemacht; und wenn Spilker<sup>3)</sup> zu diesen Ausführungen meinte, daß Braunkohlengas erst erzeugt werden müsse, während Steinkohlengas bereits vorhanden sei, so ist dieser Gesichtspunkt richtig und unrichtig, je nachdem, von welchem Standpunkt aus man die Angelegenheit betrachtet. Braunkohlengas hat es bereits früher gegeben. Die Arbeitsinteressen der Braunkohlen bearbeitenden Industrie haben aber dann eine andere Richtung genommen. Wie Bube ausführte, überwog die Herrschaft des Bergmannes im Braunkohlenbergbau, und für Chemiker, Ingenieure und Physiker war es schwieriger, einen Stollen in dies Arbeitsgebiet zu treiben, welches bis dahin nur dem Bergbau als einer angewandten Naturwissenschaft zugänglich war.

Ich möchte nun zusätzlich zu dem Bericht von Bube die Ergebnisse mitteilen, die laboratoriumsmäßig die Fundamente für die Weiterarbeit gegeben haben und geben. Mit der Gesellschaft zur Förderung der Braunkohlengaserzeugung und später von A. Fischer und mir allein wurde eine große Reihe von systemati-

schen Arbeiten ausgeführt, die einwandfrei den Beweis erbrachten, daß die Ausstezeit der Braunkohle, besonders der trockenen Kohle, im Ofen eine außerordentlich kurze ist. Bei dieser Ausstezeit kann ein Mischgas gewonnen werden, so wie es in den Gasanstalten aus Steinkohle nach dem Krummhübler Beschluß des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachleuten<sup>4)</sup> heute schon in der Mehrheit der Fälle erzeugt wird. Dieses Mischgas enthält als Komponenten reines Schwelgas oder Destillationsgas, Gas, welches aus den Braunkohlen nach der Schwelperiode bei hohen Temperaturen abgeschieden wird, sogenanntes Seidenschnur-Gas, Wassergas, welches nach Art des Goffinprozesses — der nicht ganz berechtigt den Namen Goffins führt, denn die Erfindung hat tatsächlich nichts Neues gebracht, sondern nur ein Ausführungsbeispiel — durch Einblasen von Dampf während des Gasungsprozesses gewonnen wird, und eventuell Verbrennungs-Abgas.

Neben diesen Produkten, die bereits einen hohen Gasgehalt gewährleisten, hat man es nun in der Hand, die Schwelprodukte, nämlich die Teere, mehr oder weniger in Gas umzusetzen. Diese Umsetzung kommt ganz eindeutig für alle diejenigen Kohlen in Frage, aus denen wir sonst nur die hochsauerstoff- und harzhaltigen Teerprodukte erhalten werden. Es ist hier nicht der Platz, um die Wirtschaftlichkeit zu beleuchten, es läßt sich aber durch einfache Berechnung zeigen, welche Bedeutung eine solche Auswertung der sogenannten

<sup>1)</sup> Bube, Beiträge zur Verschwelung und Vergasung von Braunkohle. Braunkohle 1928, S. 717.

<sup>2)</sup> Bube, Jahrbuch, Von den Kohlen und den Mineralölen. Verlag Chemie, 1928.

<sup>3)</sup> Ebenda, S. 25.

<sup>4)</sup> Gas- u. Wasserfach 1921, 857; 1925, 610; 1929, 169. Vgl. auch Bertelsmann, S. 755 dieser Zeitschrift.